

09/786759
PCT/JP00/04533
07.07.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 AUG 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 7月 9日

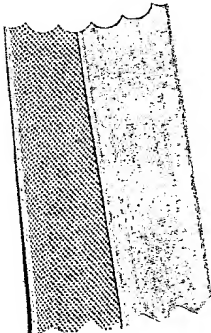
出願番号
Application Number: 平成11年特許願第196072号

出願人
Applicant(s): 大豊工業株式会社

JP00/4533

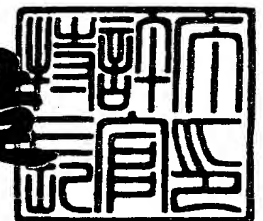
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062546

【書類名】 特許願

【整理番号】 9907TH255

【提出日】 平成11年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志殿

【国際特許分類】 B23K 28/00
C22C 21/00
C22C 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社
 内

 【氏名】 富川 貴志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社
 内

 【氏名】 山田 豊和

【特許出願人】

 【識別番号】 000207791

 【氏名又は名称】 大豊工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077528

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村井 卓雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 022356

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9107702

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶射銅－アルミニウム複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅もしくは第 1 の銅合金及びアルミニウムもしくは第 1 のアルミニウム合金を含んでなり、前記銅もしくは第 1 の銅合金が少なくとも未溶解相を含んでなり、さらに前記アルミニウムもしくは第 2 のアルミニウム合金が少なくとも溶解相を含んでなることを特徴とする溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 2】 前記第 1 の銅合金が、前記アルミニウムもしくは第 1 のアルミニウム合金の成分を含有し、溶射により生成した第 2 の銅合金を含む請求項 1 記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 3】 前記第 1 のアルミニウム合金が、前記銅もしくは第 1 の銅合金の成分を含有する第 2 のアルミニウム合金を含む請求項 1 又は 2 記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 4】 主要組織が、銅もしくは第 1 の銅合金未溶解相及びアルミニウムもしくは第 2 のアルミニウム合金溶解相からなることを特徴とする請求項 1 記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 5】 さらに前記溶射表面層が銅もしくは第 1 の銅合金溶解相及びアルミニウムもしくは第 1 のアルミニウム合金未溶解相の少なくとも一方を有する請求項 4 記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 6】 前記第 1 の銅合金が P b を含有し、かつ前記第 1 のアルミニウム合金が S i を含有する請求項 1 から 5 までの何れか 1 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 7】 前記第 1 の銅合金が P b を 4 0 重量％以下含有し、さらに前記第 1 のアルミニウム合金が S i を 1 2 ～ 6 0 重量％含有することを特徴とする請求項 6 記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 8】 全体の組成が、C u : 8 ～ 8 2 重量％、A l : 5 ～ 5 0 重量％、P b : 4 0 重量％以下、S i : 5 ～ 5 0 重量％であることを特徴とする請求項 7 の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項 9】 前記第 1 のアルミニウム合金が、3 0 重量％以下の S n、7

． 0重量%以下のCu、5． 0重量%以下のMg、1． 5重量%以下のMn、1． 5重量%以下のFe、8重量%以下のCr、及び8． 0重量%以下のNiからなる群の少なくとも1種の元素をさらに含有することを特徴とする請求項7記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項10】 全体の組成が、Cu：8～82重量%、Al：5～50重量%、Pb：40重量%以下、Si：5～50重量%、Sn：30重量%以下、Mg：5重量%以下、Mn：5重量%以下、Fe：1． 5重量%以下、Cr：5重量%以下、Ni：20重量%以下、及びZn：30重量%以下であることを特徴とする請求項9記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項11】 前記第1の銅合金が30%重量以下のSn、0． 5%重量以下のP、15%重量%以下のAl、10重量%以下のAg、5%重量%以下のMn、5重量%以下のCr、20重量%以下のNi及び30重量%以下のZnからなる群から選択された1種又は2種以上を、0． 5～50重量%の範囲でさらに含有することを特徴とする請求項7記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項12】 全体の組成が、Al：15～50重量%、Cu：8～50重量%、Pb：40重量%以下、Si：5～50重量%、Sn：30重量%以下、P：0． 5重量%以下、Ag：10重量%以下、Mn：5重量%以下、Cr：5重量%以下、Ni：20重量%以下、Zn：30重量%以下であることを特徴とする請求項11記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項13】 前記第1の銅合金（但し第2の銅合金を除く）の少なくとも一部がCu結晶からなり、かつ前記第1のアルミニウム合金（但し第2のアルミニウム合金を除く）の少なくとも一部がAl結晶からなる請求項11又は12記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項14】 さらに30重量%以下の黒鉛粒子を含むことを特徴とする請求項6から13までのいずれか1項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

【請求項15】 さらに30重量%以下の Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、BN、AlN、TiN、TiC、 B_4C 、ならびに鉄－リン、鉄－ホウ素、鉄－窒素の鉄系化合物からなる群から選択された1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項1から14までのいずれか1項記載の溶射銅－アル

ミニウム複合材料。

【請求項 16】 基板上に積層された請求項 1 から 15 までの何れか 1 項記載の溶射銅-アルミニウム複合材料を軟質金属層で被覆したことを特徴とする請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の溶射銅-アルミニウム複合材料。

【請求項 17】 前記軟質金属層が Pb、Pb 合金、Sn 又は Sn 合金めっきである請求項 16 記載の溶射銅-アルミニウム複合材料。

【請求項 18】 前記軟質金属層が主として Pb と Sn からなるめっき層である請求項 16 記載の溶射銅-アルミニウム複合材料。

【請求項 19】 前記溶射表面層を MoS_2 もしくは黒鉛あるいは MoS_2 と黒鉛の混合物を含む皮膜で被覆したことを特徴とする請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の溶射銅-アルミニウム複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶射銅-アルミニウム複合材料に関するものである。本発明が関連する技術分野は、複合材料、溶射技術、アルミニウム合金摺動材料及び銅合金摺動材料などである。

【0002】

【従来の技術】

金属系複合材料としては主に金属とセラミックスの複合材料が研究されており、その製造方法は銅粉と Al_2O_3 粉などの混合粉をプレス成形後焼結する方法（特許第 2854916 号）、セラミックカーボンに Al 合金溶湯を含浸する方法（特許第 2846635 号）などがある。

金属と金属の複合組織を有する摺動層としてはクラッド材がある。

溶射技術に関しては、日本金属学会報までりあ Vol. 33 (1994) No. 3、P268~275 「溶射技術の最近における進歩」と題する解説があり、金属-セラミック系複合材料の製造方法が説明されている。同じく、トライボロジスト Vol. 14 (1996)、No. 11、第 19~24 頁にも溶射技術の解説がある。

【0003】

銅-アルミニウム複合材料に属するものとしては、アルミニウム合金基材中にホワイトメタル並みの硬度を有する軟質層を分散させたすべり軸受を開示する特開平9-122955号がある。この複合材料の製造方法は、裏金付きのアルミ合金材からなる平板を供試する第1工程と、平板の前面にSn, Pbもしくはホワイトメタルの軟質材料を厚さ50~100 μ mで密着する第2工程と、軟質材料を密着した上記平板に局所的にレーザー光を照射することにより軟質材料をアルミ合金の内部に溶け込ませて軟質合金層を形成する第3工程と、同平板をそれぞれ半円筒に湾曲する第4工程と、上記レーザー溶射面をそれぞれ機加工仕上げしたのち軟質材料を研削してその内部にアルミ合金と軟質合金層との複合層を露出させる第5工程からなる。

【0004】

銅合金のうち特に摺動合金としてはPbを添加して耐凝着性を耐焼付性を良好にしたCu-Pbが係多用されている。銅合金は耐摩耗性が優れていないために、例えば本出願人の米国特許第5,326,384号で提案されているようにFe₂Pなどの硬質物を添加して焼結を行うことが知られているが、硬質物の添加によりなじみ性などは劣化することは避けられない。

【0005】

銅合金の摺動材料を溶射する技術は本出願人の国際公開公報WO95/25224で公知であり、この公報でも銅-硬質系複合材料が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

前掲WO95/25224から溶射技術によりCu-Pb合金の一部の組織、特にPb組織を溶射させないことによりPb相を粗大化させず、もって摺動特性を向上することが提案されたことは言うものの、銅溶射合金を硬化させることにより耐摩耗性を向上させることは困難である。すなわち、銅合金の硬化法は主として圧延、引拔などの加工合金については析出硬化を利用して広く行われているが、基本的には鋳造合金である溶射合金を組成の工夫により硬化させることは限界がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、銅もしくは第1の銅合金及びアルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金を含んでなり、前記銅もしくは第1の銅合金が少なくとも未溶解相を有し、又前記アルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金は少なくとも溶解相とを有する溶射銅-アルミニウム複合材料を提供する。銅又は銅合金（以下「銅合金」と総称する）とアルミニウム又はアルミニウム合金（以下「アルミニウム合金」と総称する）の複合材料とするためには、これら合金の一部が溶解してバインダーの役割をすることが必要である。別の観点からは、例えば、Cu-Pb合金中のPb、Al-Si合金中のSiはかなり少量でも他方合金の基質の特性を阻害して、有用な複合材料にはならないので、銅合金とアルミニウム合金の完全溶解を避ける必要がある。

本発明においては、少なくともアルミニウム合金が溶解していれば、複合組織を形成するためのバインダー効果は実現される。すなわち、銅とアルミニウムは本来相性がよい物質であり結合に適するからである。

【0008】

上記した複合材料は、溶射法より得ることができる。溶射の一般的傾向として（イ）銅合金粉末とアルミニウム合金粉末の平均粒径が等しい場合はアルミニウム合金粉末が溶解し、（ロ）アルミニウム合金粉末の平均粒径が銅合金粉末より非常に大きい場合は後者も溶解する。このような傾向を利用することによって、アルミニウム合金粉末の少なくとも一部が溶解し、残部が固体粉末の性質を実質的に維持した銅-アルミニウム複合材料を製造することができる。純アルミニウム耐摩耗性が銅（合金）より優れており、さらにアルミニウム合金は鑄造状態で耐摩耗性が優れた合金が多数あるから、これを銅合金と全面的には合金化はさせずに複合化することにより、複合材料全体の耐摩耗性を銅（合金）より向上することができる。これらを考慮すると、銅合金とアルミニウム合金の割合は、重量割合で前者が80～30%、残部後者であることが好ましい。本発明において「溶解相」とは当該銅-アルミニウム複合材料の溶射中に溶解した組織である。すなわち、ほとんどの製造プロセスを辿ると金属材料は溶解を経ているが、特に溶

射中に溶解・凝固した状態であることである。

【0009】

本発明において、銅及びアルミニウム合金とは溶射することができるすべての合金を包含する。金属の調質状態を鑄造状態と圧延、引拔などの加工状態に大別すると、溶射合金は前者の調質状態に属するので、青銅、鉛青銅、リン青銅などの鑄造銅合金が本発明の対象になる。一方、電子機器に使用される伸銅品は加工調質状態の合金であるので、溶射は可能であるが本来の性能を発揮することはできない。同様に展伸用アルミニウム合金は本発明から除かれ、耐摩耗性が優れた Al-Si 系鑄造合金などの鑄造アルミニウム合金が本発明の対象となる。又、本請求項 1 の第 1 の銅合金及び第 1 のアルミニウム合金は、それぞれ、溶射により部分的に融合した第 2 の銅合金及び第 2 のアルミニウム合金も包含する。すなわち、本発明の複合材料は銅合金及びアルミニウム合金が全面的に融合した状態は除外しているが、部分的に融合してもよい。したがって、かかる実施態様の複合材料は溶射された銅合金、溶射されたアルミニウム合金及び溶射により生成した銅-アルミニウム合金からなる。以下の説明では、特に断らない限り、銅合金及びアルミニウム合金とはそれぞれ第 1 の銅合金及び第 2 のアルミニウム合金である。

【0010】

本発明における好ましい複合成分の組合せは、銅合金が耐焼付性に優れた Pb 含有合金であり、かつアルミニウム合金は耐摩耗性に優れた Si 含有合金である。より具体的には、重量百分率で 40% 以下の Pb を含有する銅合金と、12~60% Si-Al 合金の組合せである。アルミニウム合金の Si 含有量が 12% 未満では耐摩耗性と耐焼付性向上の効果が少なく、60% を超えると強度低下が著しく、耐摩耗性の低下を招く。好ましい Si 含有量は 15~50% である。Si 粒子の寸法が 50 μ m を超えると Si 粒子の脱落が起こり易くなる。好ましい寸法は 1~40 μ m である。この組合せに係る銅-アルミニウム複合材料全体の組成は、Cu: 8~82 重量%、Al: 5~50 重量%、: 40 重量% 以下、Si: 5~50 重量% であることが好ましい。

【0011】

本発明において、銅合金は重量百分率で、40%以下のPb、30%以下のSn、0.5%以下のP、15%以下のAl、10%以下のAg、5%以下のMn、5%以下のCr、20%以下のNi及び30%以下のZnからなる群から選択された1種又は2種以上を総量で0.5%以上、好ましくは1%以上でかつ50%以下含有することができる。

鉛はドライ条件における摺動特性を向上する上で最も好ましい元素である。しかし鉛の含有量が40%を超えると銅合金の強度が低下するので、上限を40%とすることが必要である。好ましい鉛含有量は1~30%、より好ましくは2~15%である。

鉛以外の添加元素は主として銅に固溶してその耐摩耗性と耐焼付性を高めるものである。このなかでAgは潤滑油が少ない条件で顕著に摺動特性を高める。添加量に関しては、Snは10%以上、Mnは1%以上で析出して析出物が耐摩耗性を高める。Snが30%を超え、Pが0.5%を超え、Alが15%を超え、Mnが5%を超え、Crが5%を超え、Niが20%を超え、Znが30%を超えると、銅本来の熱伝導性、鉄もしくはアルミニウム系相手材料との良好な摺動特性、耐摩耗性、耐焼付性が失われる。したがってこれらの元素は上記上限量を超えないようにする必要がある。好ましい含有量はSn: 0.1~20%、P: 0.2~0.5%以下、Ag: 0.1~8%、Mn: 0.5~4%、Cr: 0.5~3%、Ni: 0.5~15%、Zn: 5~25%であり、さらに好ましくはSn: 0.1~15%、Ag: 0.2~5%、Mn: 0.5~3%、Cr: 1~2%、Ni: 1~10%、Zn: 10~20%である。又上記の理由より添加元素の総量は0.5~50%の範囲とするべきである。これらの添加元素を含む第1の銅合金（但し、第2の銅合金は除く）はこれらの元素を固溶したCu結晶（すなわちCu固溶体）からなるか、あるいはCu結晶（Cu固溶体を含む）とその他の相とからなるものとする。その他の相とは晶出相、析出相、分解相などであり、これらの相は金属、金属間化合物、Cu₃Pなどのその他の化合物などである。すなわち、第1の銅合金（但し、第2の銅合金を除く）がこれらの化合物などからのみなると、銅本来の摺動特性が発揮されないから、上述のようにCu結晶を必須の構成成分とすることが好ましい。但し、第2の銅合金は化合物のみか

ら構成されてもよい。

【0012】

これらの銅合金を複合した複合材料全体の組成は、重量百分率で、Cu：8～82%，Al：5～50%，Pb：40%以下、Si：5～50%，Sn：30%以下、P：0.5%以下、Ag：10%以下、Mn：5%以下、Cr：5%以下、Ni：20%以下、Zn：30%以下であることが好ましい。

【0013】

Al-Si-Sn系合金は耐摩耗・耐焼付部品としての優れた耐摩耗性と耐焼付性をもつ材料である。Snは潤滑性やなじみ性を付与する成分であり、均一にアルミニウムマトリックス中に分散している。又、Snは相手軸に優先的に付着して、相手軸に凝着したAlと軸受のAlとが同種材料どうしで摺動するのを妨げて、耐焼付性を高める。

Sn含有量が0.1%未満では潤滑性などの向上の効果が少なく、30%を超えると合金の強度が低下する。好ましいSn含有量は5～25%である。Sn粒子の極近傍に存在して、Sn粒子の粗大化を妨げることにより耐疲労性を向上していると考えられる。

【0014】

アルミニウム合金は次の任意元素を含有することができる。

Cu：Cuがアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによって、アルミニウムの凝着摩耗や、Si粒子が脱落することによる摩耗を抑える。さらにCuはSnの一部とSn-Cu金属間化合物を生成して耐摩耗性を高める。しかしながら、Cuの含有量が7.0%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適当になる。好ましいCu含有量は0.5～5%である。

Mg：MgはSiの一部と化合してMg-Si金属間化合物を生成して耐摩耗性を高める。しかしながらMgの含有量が5.0%を超えると、粗大なMg相が生成して摺動特性が劣化する。

Mn：Mnはアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによってCuと同様の効果をもたらす。しかしながら、Mnの含有量が1.

5%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適當になる。好ましいMn含有量は0.1~1%である。

Ni: Niはアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによってCuと同様の効果をもたらす。しかしながら、Niの含有量が8%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適當になる。好ましいNi含有量は0.1~5%である。

これらの添加元素を含む第1のアルミニウム合金（但し、第2のアルミニウム合金は除く）はこれらの元素を固溶したAl結晶（すなわちAl固溶体）からなるか、あるいはAl結晶（Al固溶体を含む）とその他の相とからなるものとする。その他の相とは晶出相、析出相、分解相などであり、これらの相は金属、金属間化合物、その他の化合物などである。すなわち、第1のアルミニウム合金（但し第2のアルミニウム合金は除く）がこれらの化合物などからのみならず、アルミニウム合金のバインダー作用が発揮されないから、上述のようにCu結晶を必須の構成成分とすることが好ましい。但し、第2のアルミニウム合金は化合物のみから構成されてもよい。

【0015】

この銅-アルミニウム複合材料の全体の組成は、重量百分率で、Cu: 8~82%, Al: 5~50%, Pb: 40%以下、Si: 12~60%, Sn: 30%以下、Mg: 5%以下、Mn: 5%以下、Fe: 1.5%以下、Cr: 5%以下、及びNi: 20%以下であることが好ましい。

【0016】

本発明の銅-アルミニウム複合材料の組織の特徴を説明する前に、溶射層金属組織の一般的特徴点を述べるが、これはアトマイズなどの粉末が溶融、凝固した組織である。一つの形態では、溶射フレーム中で溶融し生じた液滴が、基板表面に衝突して変形され、層断面で見ると、層状、片状もしくは平板状部分が、層平面で見ると小円盤、鱗状片などが積み重なっている。さらに別の形態では、アトマイズなどの粉末はガスによりフレーム内へ圧送されるときは、1個1個がばらまかれた孤立粒子の形態を保っており、一部は合体するが、そのままの形態で溶融すると考えられる。溶融液滴は基材に衝突して凝固するが、溶射層の厚みを薄

くして冷却を速くすると 1 個又は数個の液滴が、他の多数の液滴と融合などにより合体せずに、独立粒子として凝固する。このように比較的小さい液滴が押しつぶされ、全体として多数の微細層状片が積み重なって、溶射層が作られる。

又、他の形態では液滴が合体し大きな層になって凝固する。

【 0 0 1 7 】

本発明においては、銅合金粉末が少なくとも溶射中に溶解しないで溶射層に含まれており、アルミニウム合金の溶解相と銅合金粉末の未溶解相の混合組織が形成されている。この組織を構成する銅合金粉末の未溶解相は、銅合金粉の組織が溶射炎中でも消失せずに溶射層に残っているものである。したがって溶解相とは前段落で説明したような形態をもつ通常の溶射溶解組織、すなわち溶射中に溶解した組織であり、未溶解相とは溶射中に溶解しない組織である。未溶解相は前段落で述べたような形態の一部を、以下例示するように、欠如しているかあるいは形態が顕著でないので溶解相とは光学顕微鏡で区別することができる。

①溶解相は合体し溶融し、未溶解相は合体しない。

②溶解相は衝突による変形が大きく、未溶解相は衝突による変形が小さい。

③Cu-Pbなどの合金の場合は、二次相を構成するPbに着目すると溶解相と未溶解相を区別することができることがある。

④溶射層のAl合金相が同じような形態のパターンから構成されるために、上記①～③による判別が困難なこともある。この場合、結晶粒界の判別が不可能であり、一見して連続相状に見え、かつ二次相も一様な形態をもつ場合は、溶解組織であると判定できる。

⑤溶射層のAl合金相が、同じ形態の粒子からなる場合はアトマイズ粉、粉碎粉、電解粉などの公知の粉末形態と対比し、これらに該当する場合は未溶解組織であると判断できる。

⑥銅（合金）粉末とアルミニウム合金粉末の一部が融合し、その後アルミニウム基地からCu系二次相が分散する。これは本発明で言う第2のアルミニウム合金の溶解相である。なお、この二次相は他の組織から簡単に識別される。

⑦一部の銅（合金）粉末が溶融し、アルミニウムを取り込み、その後銅

基地から Al 系二次相が析出分散する場合は、かかる組織は第 2 の銅合金の溶解相である。又、取り込まれたアルミニウムが固溶状態に留まっている場合も、第 2 の銅合金の溶解相である。銅（合金）は必ず未溶解組織が存在するので、銅（合金）の溶解組織を未溶解組織から区別することは容易である。

【0018】

これらの組織をもつ銅-アルミニウム複合材料の構成各合金相の特性を Cu-Pb 合金及び Al-Si の例について説明する。

①未溶解 Cu 合金はアトマイズなどの銅合金粉末中の微細 Pb 相が、溶射層中に残存して摺動特性向上に寄与し、さらに（溶解しあるいは溶解しない）Al 合金の成分、すなわち Al, Si などが Cu 合金に溶解すると銅本来の凝着し難い性質を弱めることもあるが、これを阻止することができる。

②溶解 Cu-Pb 合金は、Cu と Pb が溶融・凝固する際に Pb 相が粗大化し、溶融 Cu、Pb と Al-Si 合金粉末の間で起こる反応により Al-Si 合金粉末が結合される。この際にこの粉末の表面が溶融されることが多い。

③溶解 Al 合金は、溶射層中において、従来の溶製合金の初晶 Si や圧延合金の Si 粒子で見られるような、一方向の明らかに長い方向性があるような粒子形状ではなく、どの方向でもほとんど同じ寸法の球状、塊状、多角形、その他これらに分類されない不定形状である粒状 Si が分散している。さらに、従来の溶製合金では判然としている初晶 Si と共晶 Si の区別は本発明の場合にはつけにくい。このような Si 組織のために耐摩耗性の向上が大きい。又、溶融 Al-Si 合金粉末と Cu-Pb 合金粉末との間で起こる反応により、後者の粉末が結合される。

【0019】

続いて、溶射による複合摺動層の形成法を具体的に説明する。本発明においては、前掲トライボロジストの第 20 頁、図 2 に掲載されている各種溶射法を採用することができるが、中でも高速ガス火炎溶射法（HVOF, High velocity oxyfuel）を好ましく採用することができる。この方法は同第 20 頁右側欄第 4～13 行に記載された特長を有しているので、特徴がある Si 及び Sn 粒子形態が得られると考えられる。溶射された Al は急冷凝固により硬化しているために、Si

粒子の保持力が高い特長を有し、このために Si 粒脱落による摩耗を抑えることができる

溶射粉末としては Cu-Pb 合金、Al-Si 合金、Al-Si-Sn 合金などのアトマイズ粉末を使用することができる。

溶射条件としては、酸素圧力 0.45～0.76MPa、燃料圧力 0.45～0.76MPa、溶射距離 50～250mm が好ましい。溶射層の厚さは 10～500μm が好ましい。

【0020】

続いて本発明の組織をもつ複合材料を作るための方法として平均粉末粒径調整法を示す。一つの平均値の周りに正規分布を示す粒度をもつ銅合金粉末と同様のアルミニウム合金粉末を混合する例を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

Cu-Pb 合金粉末 (μm)	Al-Si 合金粉末 (μm)
30	150
50	100
75	50

【0022】

次表では微粉 Cu-Pb と粗粉 Al-Si の組合わせを選択すると銅合金の溶解量を多くすることができる。

一般に硬質材料と軟質材料を複合した材料の硬さはこれらの中間になるが、本発明の複合材料では、銅合金とアルミニウム合金の反応相が生成することがあるために、両者よりも硬さの平均値が高くなる。

【0023】

【表2】

Cu-Pb合金粉末 (μm)		Al-Si合金粉末 (μm)	
粗粉	微粉	粗粉	微粉
75	30	150	—
75	30	—	50
75	30	150	50
—	30	150	50

【0024】

溶射層を形成する基板としては、鉄、銅、アルミニウムなどの各種金属基板を使用することができる。基板の形状は、板状、円盤状、管状など任意である。基板の表面はショットブラストなどにより、好ましくは $R_z 10 \sim 60 \mu\text{m}$ の表面粗さに粗面化しておくこと、膜の密着強度が高くなる。

溶射層には熱処理を施して硬さを調整することができる。なお、この際一部の組織が溶解してもよい。

【0025】

上記した銅-アルミニウム複合材料、重量百分率で、30%以下、好ましくは1~10%の Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 BN 、 AlN 、 TiN 、 TiV 、 B 、 C 、鉄-リン化合物、鉄-リン化合物、鉄-ホウ素化合物、鉄-窒素化合物からなる群から選択された1種又は2種以上の化合物を耐摩耗性向上成分として添加することができる。これらの成分の添加量が30%を超えると、潤滑性、なじみ性が不良となり、その結果焼付が起こり易くなる。

【0026】

さらに又、本発明においては、重量百分率で30%以下の黒鉛を含有することができる。黒鉛は潤滑性を向上させ、摺動層の割れを防止する添加剤である。黒鉛の含有量が30%を超えると、溶射層の強度が低下し好ましくない。なお好ましい黒鉛の含有量は1.5から15%である。

【0027】

本発明においては、溶射層の密着性を高めるために、溶射層と基材の間に、銅、ニッケル、アルミニウム、銅ニッケル系合金、ニッケルアルミ系合金、銅アルミ系合金、銅スズ系合金、ニッケル自溶合金及びコバルト自溶合金からなる群よ

り選択された1種又は2種以上の材料からなる中間層をめっき、スパッタリング、溶射等の方法により形成することが好ましい。これらの材料はいずれも、それらの表面が粗なことが必要であるが、青銅と合金化し易いために、溶射の際に（未）溶解層と強固に結合して溶射層と裏金との接合強度を高める。なお好ましい中間層の厚みは5～100 μm である。銅－スズ合金としてはCu－Sn－P系合金を使用することができる。この合金は湯流れが良くかつ酸化され難いので、溶射により中間層とすると優れた性能が得られる。

【0028】

上記した溶射表面層を、Pb、Pb合金、Sn又はSn合金めっきなどの軟質金属層で被覆すると、これらは急速に摩耗して良好ななじみ面を作るために、その後の摩耗が起こり難くなる。軟質金属層は、例えば主としてPbとSnからなるめっき層である。

さらに、上記した溶射表面層を MoS_2 もしくは黒鉛あるいは MoS_2 と黒鉛の混合物を含み、これらを樹脂バインダー結合した皮膜で被覆することもできる。これらの被覆層の厚さは1～50 μm であることが好ましい。

以下、実施例により本発明の方法をより詳しく説明する。

【0029】

【実施例】

実施例1

60重量%のCu－10wt%Pb－10wt%Sn合金アトマイズ粉末（平均粒径30 μm ）と40重量%のアルミニウム合金アトマイズ粉末（但し、A2024アルミニウム合金に40wt%Siを添加した合金のアトマイズ粉、平均粒径100 μm ）を混合し、市販の純アルミニウム圧延板にスチールグリッド（寸法0.7mm）によるショットブラストを施し、表面を粗さRz45 μm に粗面化した基材に厚さ250 μm に溶射した。溶射には、HVOF型溶射機（スルザーメテコ社製DJ）を使用し、下記条件で溶射を行った。

酸素圧力：150 psi

燃料圧力：100 psi

溶射距離：180 mm

溶射厚さ：250 μm

この溶射層の硬さはHv 260-300であった。又、全体の組成は、重量百分率で36%Cu, 31%Al, 3%Pb, 22%Si, 4%Sn, 残部不純物であった。

【0030】

実施例1及び比較例1の溶射合金を次の方法で耐摩耗性試験に供した。

耐摩耗性試験方法

直径が8mmの鋼球(SUJ2)を1kgfの荷重で試験片の溶射層に押付け、0.5mm/秒の速度でかつドライ条件で摺動させた。

試験の結果を表3に示す。

【0031】

実施例2

実施例1の銅合金アトマイズ粉に代えて、Cu-24wt%Pb-4wt%Sn合金アトマイズ粉末を使用したほかは実施例1と同様に溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の硬さはHv 220-280であった。又、全体の組成は、重量百分率で36%Cu, 32%Al, 7%Pb, 23%Si, 2%Sn, 残部不純物であった。

【0032】

実施例3

75重量%のCu-10wt%Pb-4wt%Sn合金アトマイズ粉末(平均粒径60 μm)と25重量%のアルミニウム合金アトマイズ粉末(但し、A2024アルミニウム合金に40wt%Siを添加した合金のアトマイズ粉、平均粒径100 μm)を混合し、市販の純アルミニウムを実施例1と同様な条件で溶射した。溶射層の表面をエッチングしないで観察した顕微鏡組織を図1に、グランド液(塩化第二鉄5g、塩酸100cc、水100cc)で5秒間エッチングした表面組織は図2に示し、又断面をエッチングしないで観察した顕微鏡組織を図3に、グランド液でエッチングした断面組織は図4に示す。すなわち、銅合金粉末は形態から判断してアトマイズ粉末の形態を残している塊状部分と、これが消失して溶射時に溶解したアルミニウム合金と一緒に晶出した部分がある。一方

アルミニウム合金は粉末形態をほとんど残していない。アルミニウム合金相は銅合金相を網状もしくは片状に晶出させる基地となっているので、アルミニウム合金はほぼ完全に溶解し、溶解した銅と反応し、Cu-Al化合物として晶出したものと判断される。この溶射層の硬さはHv 200-260であった。又、全体の組成は、重量百分率で45%Cu, 27%Al, 6%Pb, 16%Si, 6%Sn, 残部不純物であった。

【0033】

実施例4

実施例3の銅粉に代えてCu-24wt%Pb-4%Sn合金アトマイズ粉末(平均粒径60 μ m)を使用したほかは実施例3と同じ条件で溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の平均硬さはHv 90-260であった。又、全体の組成は、重量百分率で42%Cu, 26%Al, 13%Pb, 17%Si, 2%Sn, 残部不純物であった。

【0034】

実施例5

実施例3の平均粒径60 μ mの銅合金アトマイズ粉末に代えて平均粒径30 μ mの銅合金アトマイズ粉、及びA2024アルミニウム合金に20wt%Siを添加した合金のアトマイズ粉を使用したほかは実施例3と同じ条件で溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の平均硬さはHv 220-260であった。又、全体の組成は、重量百分率で57%Cu, 26%Al, 5%Pb, 5%Si, 6%Sn, 残部不純物であった。

【0035】

実施例6

実施例5の銅粉(すなわち、Cu-10wt%Pb-10wt%Sn合金アトマイズ粉末)

に代えてCu-24wt%Pb-10%Sn合金アトマイズ粉末(平均粒径30 μ m)を使用したほかは実施例3と同じ条件で溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の硬さはHv 190-240であった。又、全体の組成は、重量百分率で50%Cu, 32%Al, 9%P

b, 7% Si, 2% Sn, 残部不純物であった。

【0036】

比較例 1

実施例 1 の銅合金粉末のみを実施例 1 と同様な方法で溶射した。なお、実施例 1 と同様の耐摩耗性試験の結果を表 3 に示す。この溶射層の硬さは Hv 180-210 であった。

【0037】

比較例 2

実施例 1 のアルミニウム合金のみを実施例 1 と同様な方法で溶射した。なお実施例 1 と同様の耐摩耗性試験効果を表 3 に示す。この溶射層の硬さは Hv 210-230 であった。

【0038】

【表 3】

	摩耗量 (μm)
実施例 1	9.0
実施例 2	6.0
実施例 3	17.0
実施例 4	15.0
実施例 5	5.0
実施例 6	6.0
実施例 7	5.0
比較例 1	40
比較例 2	95

【0039】

実施例 7

実施例 1 の溶射層の上に厚さが $5\mu\text{m}$ の 90% Pb-10% Sn めっき層を形成した。この溶射層及び実施例 1 の溶射層を次の方法により摩耗試験に供した。試験の結果を図 5 に示す。これらの実施例の結果を比較することにより、Pb-Sn めっき層は摩耗量の増加速度を低減することが分かる。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る溶射による銅（合金）－アルミニウム（合金）複合材料はアルミニウム（合金）もしくは銅（合金）溶射層に比べて著しく高める。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明実施例 3 における溶射複合材料の表面組織をエッチングしないで観察した顕微鏡写真である。

【図 2】 本発明実施例 3 における溶射複合材料の表面組織をエッチングして観察した顕微鏡写真である。

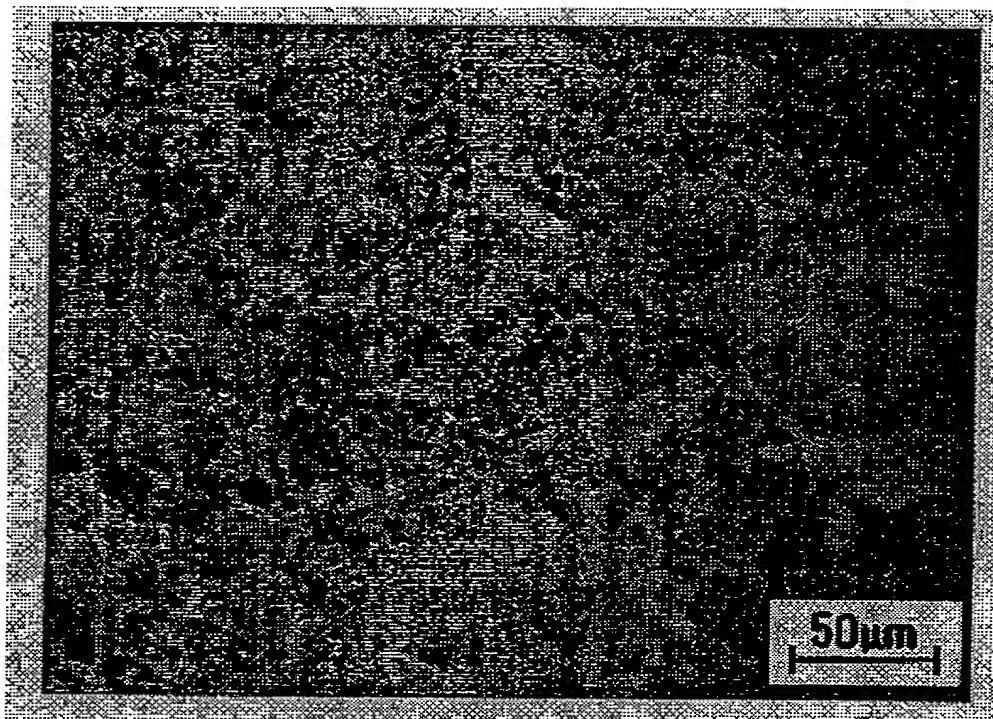
【図 3】 本発明実施例 3 における溶射複合材料の断面組織をエッチングしないで観察した顕微鏡写真である。

【図 4】 本発明実施例 3 における溶射複合材料の断面組織をエッチングして観察した顕微鏡写真である。

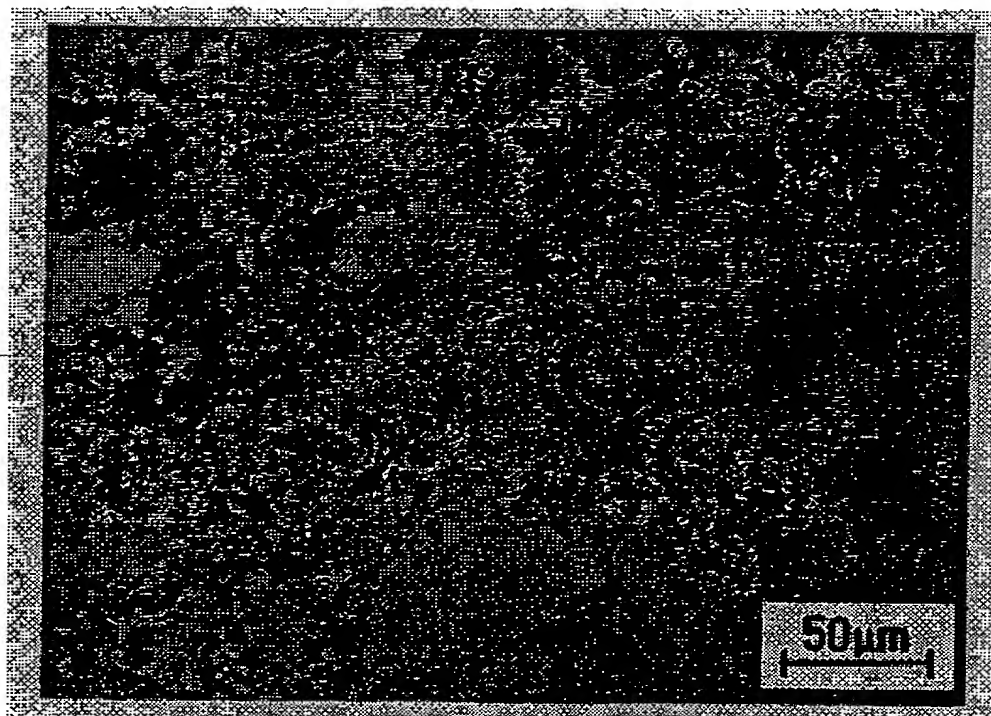
【図 5】 本発明実施例 7 の摩擦試験の結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

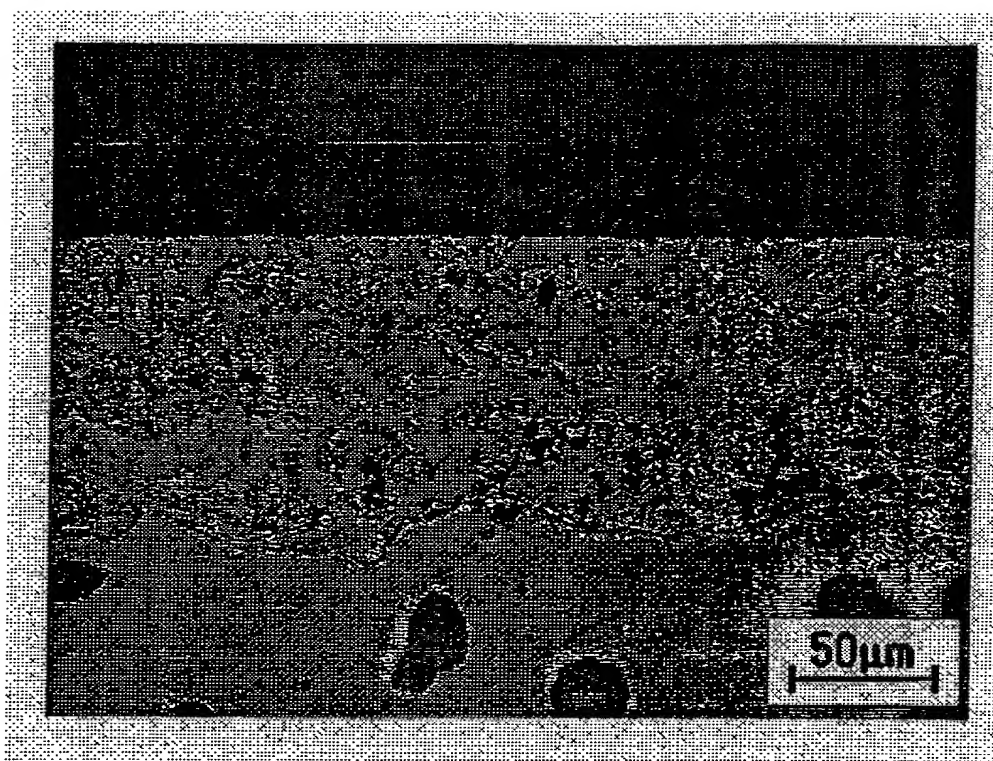
【図 1】



【図 2】



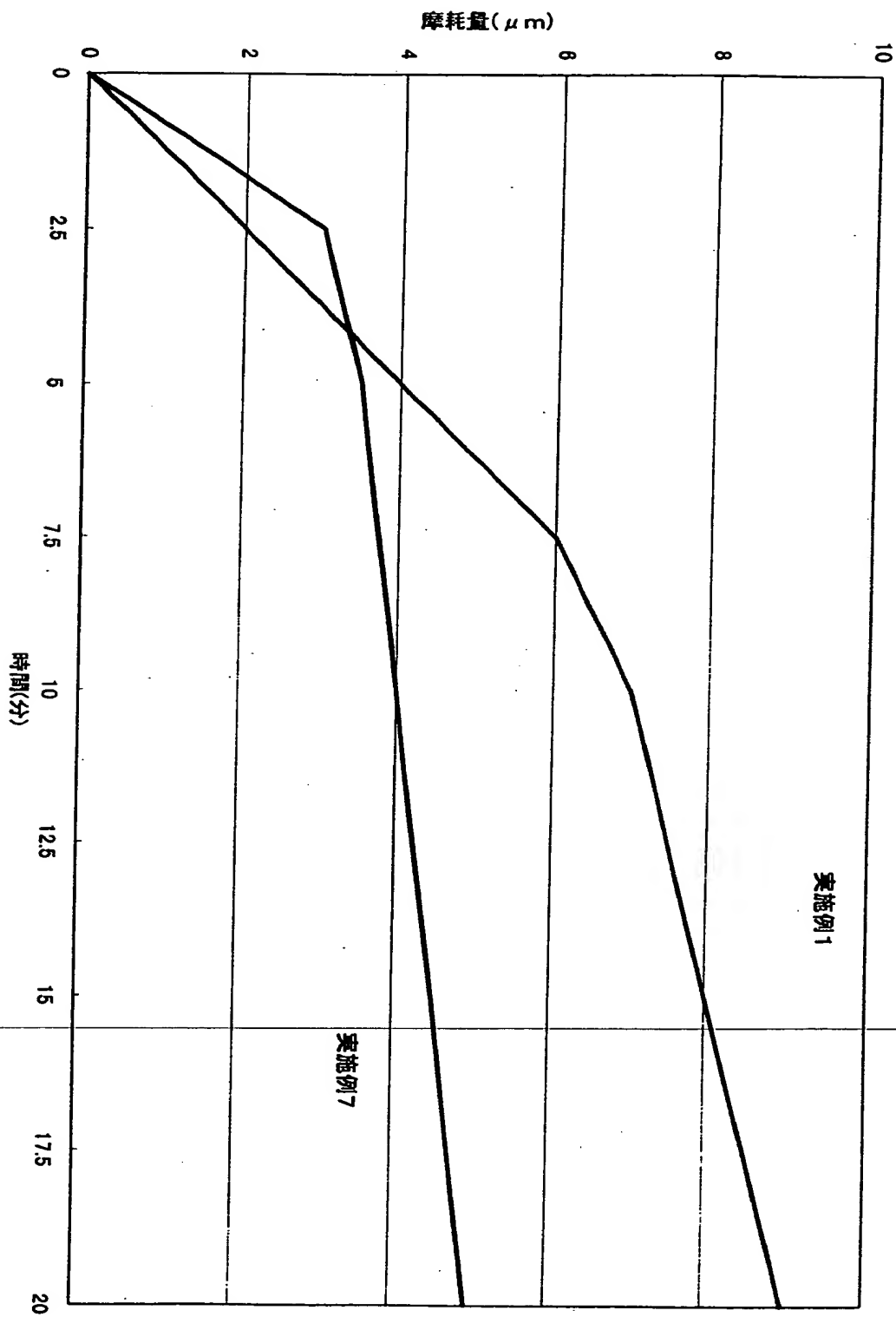
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性に優れた銅－アルミニウム複合材料を提供する。

【解決手段】 銅合金及びアルミニウム合金を含んでなり、銅合金が少なくとも未溶解相を含んでなり、アルミニウム合金が少なくとも溶解相を含んでなる溶射銅－アルミニウム複合材料。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000207791]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地
氏 名 大豊工業株式会社